

文章编号: 1001-3849(2006)06-009-05

高锰酸钾溶液粗化环氧树脂板的研究^①

王秀文, 姜洪艳, 刘志鹃, 王增林

(陕西师范大学 化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062)

摘要: 在不同的微蚀温度、时间条件下,研究了高锰酸钾微蚀溶液对环氧树脂层压板和 3240型环氧树脂板(基板)微蚀作用的影响。通过基板表面形貌的观察和对化学镀铜层与基板间粘结强度的测定,研究和比较了高锰酸钾体系和传统的铬酐-浓硫酸体系对两种基板的微蚀效果。结果表明,经过高锰酸钾溶液处理后,环氧树脂层压板和 3240型环氧板粘结强度分别可达到 5.88 N/cm 和 2.35 N/cm,远远高于传统的铬酐-浓硫酸处理后镀铜层与基板的粘结强度;同时,使用高锰酸钾溶液可以减小环境污染,且操作简单易行,它作为新型的微蚀体系有望取代传统的铬酐-浓硫酸微蚀体系。

关键词: 高锰酸钾; 铬酐-浓硫酸; 环氧树脂板; 粘结强度

中图分类号: TG 178 **文献标识码:** A

A Study on Potassium Permanganate Solution Roughening Epoxy Resin Boards

WANG Xiu-wen, JIANG Hong-yan, LIU Zhi-juan, WANG Zeng-lin

(School of Chemistry & Materials Science, Shanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract Effect of potassium permanganate etching solution on the roughening of epoxy resin laminates board and 3240 epoxy resin board at various temperatures and times was investigated. Etching effects of potassium permanganate etching solution and traditional chromic acid-sulfuric acid solution were researched and compared by observations of surface morphology and measurements of peel strength between electroless copper coating and the substrate. The results show that peel strengths of epoxy resin laminates and 3240 epoxy resin reach 5.88 N/cm and 2.35 N/cm respectively after treatment of potassium permanganate etching solution, which were much higher than that after treated with traditional chromic acid-sulfuric acid etching solution. Meanwhile, because of low environmental pollution and easy operation condition, potassium permanganate etching solution will replace traditional chromic acid-sulfuric acid system.

Keywords potassium permanganate; chromic acid-sulfuric acid; epoxy resin board; adhesion strength

引言

化学镀铜形成导电层和电镀铜增加铜膜的厚度

是印刷电路板生产工艺中形成铜互连线的重要过程,为了提高印刷电路板中化学铜膜与基板间的粘结强度,在化学镀之前对基板表面进行处理(前处

① 收稿日期: 2006-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20573073),陕西省自然科学基金资助项目(2005B13)

作者简介: 王秀文(1981-),女,山西太谷人,陕西师范大学化学与材料科学学院硕士研究生。

表 1 高锰酸钾前处理实验条件

| 实验步骤 | 溶液组成 | 操作条件 |
|------|--|------------|
| 除油 | 化学除油液: 水 = 1: 1 | 60℃, 5 min |
| 膨润 | NaOH 13 g/L, 洗涤剂 100 mL/L | 60℃, 5 min |
| 微蚀 | KMnO ₄ 60 g/L, NaOH 30 g/L | 70℃, 5 min |
| 中和 | H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O 28 g/L, H ₂ SO ₄ 100 mL/L | 50℃, 3 min |

理),是很有必要的。目前印刷电路板的基板材料主要为环氧树脂,而表面处理过程通常是通过铬酐-浓硫酸体系来完成。然而,由于Cr(VI)离子是造成环境污染和危害人体健康的有害重金属之一,将被禁止使用。另外,由于铬酐在浓硫酸中的溶解度较小,使得铬酐沉积在微蚀溶液的底部给实际操作带来麻烦。为了减少环境污染,促进塑料电镀的发展,人们一直在探索塑料电镀前处理的新工艺、新方法。国外有人提出用碱性高锰酸钾溶液代替铬酐-浓硫酸体系并在这方面做了大量的工作^[1~6]。

F. Tomaiuolo 和 P. Montangero^[1], Schroer^[2], X. Roizard^[3]等人分别从不同的角度研究了碱性高锰酸钾溶液对环氧树脂的微蚀作用,然而没对微蚀条件进行优化,而且由于所使用的中和溶液为H₂O₂-H₂SO₄混合液,过氧化氢的不稳定性造成溶液经常失效,给操作带来麻烦。

本文研究了在不同微蚀温度和时间条件下,高锰酸钾溶液对环氧树脂层压板和3240型环氧板微蚀效果的影响。通过观察微蚀后基板表面形貌和测定镀铜层与基板的粘结强度,研究比较了高锰酸钾体系和铬酐-浓硫酸体系的微蚀效果。

1 实验

1.1 实验材料

环氧树脂层压板和3240型环氧树脂板均为1.5 mm厚的商用环氧树脂板,在实验过程中被切成45 mm×20 mm的小片。实验中使用的化学药品均为分析纯。

1.2 实验流程

除油→清洗→膨润→清洗→微蚀→清洗→中和→清洗→浸酸→催化→清洗→敏化→清洗→化学镀铜→清洗→电镀铜(注:清洗包括蒸馏水冲洗,浸泡1 min,中和后试样超声波清洗2 min)。

1.3 高锰酸钾和铬酐-浓硫酸前处理实验条件

高锰酸钾前处理实验条件见表1,铬酐-浓硫酸前处理实验条件见文献[7]。

1.4 基板的表面活化、化学镀及电镀实验条件

为了比较经过微蚀处理后基板表面和化学镀铜间的粘结性,基板需要进行表面活化、化学镀及电镀增膜的过程。表面活化包括预浸、催化和敏化三个过程。预浸、催化溶液均为罗门哈斯电子材料公司提供,预浸溶液为404溶液(270 g/L),在室温下预浸

2 min。催化溶液为404(270 g/L)和44(30 mL/L)的混合溶液,操作条件是在45℃下,处理5 min。敏化溶液为10%的盐酸,操作条件是在室温下,处理1 min。敏化后,试样进行化学镀。化学镀液的主要成分为:CuSO₄·5H₂O 10 g/L, EDTA·2Na 30 g/L, 甲醛 3 mL/L,还有一些添加剂如联二吡啶、聚乙二醇等,溶液的pH用NaOH溶液调节至12.5。化学镀铜溶液温度为70℃,经过30 min的化学镀,可在基板表面沉积约2 μm厚的铜层。电镀铜溶液的主要成分:CuSO₄·5H₂O 150 g/L和H₂SO₄ 98 mL/L。在室温下,电流密度为0.03 A/cm²,经过1 h的电镀,铜膜的厚度可达20 μm。

1.5 粘结强度测定与微蚀后基板表面形貌观察

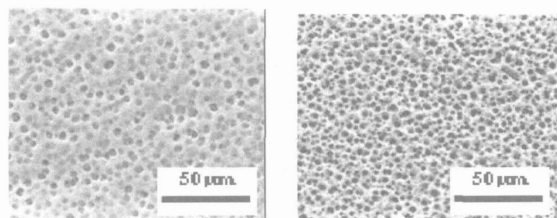
电镀后,试样在100℃下,进行30 min的热处理,然后进行粘结强度测试^[8]。粘结强度用普通测力计进行测定。微蚀后基板表面形貌用日本岛津仪器公司(SHIMADZU CO Ltd)的WET-SPM-9500-J3型原子力显微镜和荷兰Philips-FEI公司的Quant-200型扫描电子显微镜进行表征。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾对环氧树脂层压板的微蚀效果

为了考察高锰酸钾体系和铬酐-浓硫酸体系对环氧树脂层压板的微蚀效果的差别,我们在相同的条件下(微蚀温度70℃,时间5 min),研究了这两种溶液对环氧树脂层压板微蚀效果的影响。图1是经过两种微蚀溶液处理后基板表面的扫描电子显微镜(SEM)图。

从图1可以看出,处理后,基板表面都出现了大量微小的孔。通过比较发现,高锰酸钾微蚀后基板表面微孔密度为4×10⁴个/mm²,微孔平均直径为2.2 μm,而铬酐-浓硫酸微蚀后的表面微孔密度为2.2×10⁴个/mm²,微孔平均直径为3.4 μm。文献

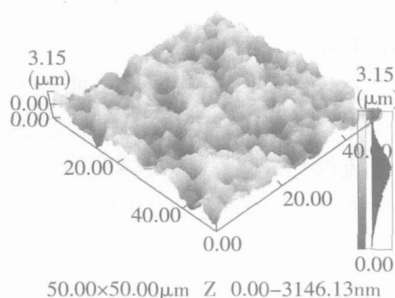


(a) 铬酐-浓硫酸体系 (b) 碱性高锰酸钾体系

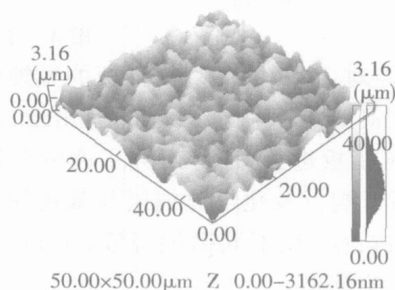
图 1 微蚀处理后基板表面的 SEM 图

[9]报道,当基板表面的微孔直径为 $0.2 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 时,基板与化学镀铜层表面间的粘结强度最大。粘结强度测定表明,高锰酸钾微蚀后基板与化学铜间的粘结强度为 5.88 N/cm ,远远大于铬酐-浓硫酸处理后的基板与化学铜之间的粘结强度 (1.96 N/cm)。表明在相同的条件下,高锰酸钾处理后在基板表面

形成了合适直径和高密度的微孔,从而使基板与化学铜间的粘结强度增大。另外,通过原子力显微镜 (AFM)研究了微蚀处理后环氧树脂表面粗糙度的变化。图 2是高锰酸钾和铬酐-浓硫酸处理后基板表面形貌的 AFM图。从图 2可知,两种溶液处理后基板表面的平均粗糙度分别为 454 nm 和 418 nm 。一般认为,当平均粗糙度增大时,基板与化学镀铜层间的粘结强度增强。然而,我们得到的基板表面平均粗糙度差别不大,但粘结强度有明显的差别。这主要由于我们测定的是平均粗糙度,与高锰酸钾处理相比,虽然铬酐-浓硫酸微蚀后微孔的密度比较小,但孔的直径比较大,从而使其粗糙度比较相近,而粘结强度却相差较大。



(a) 铬酐-浓硫酸体系 $R_a = 418 \text{ nm}$



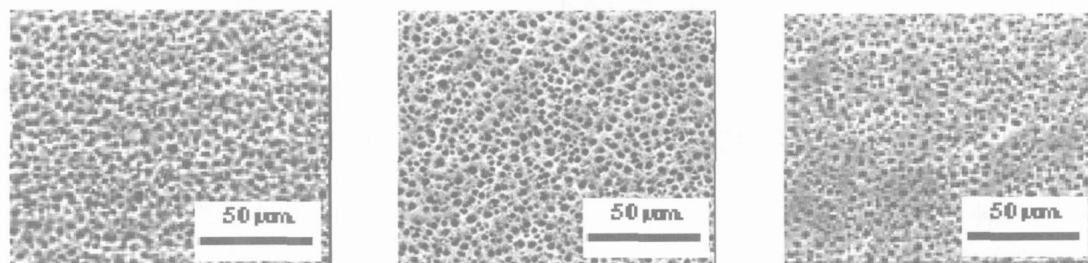
(b) 高锰酸钾体系 $R_a = 454 \text{ nm}$

图 2 微蚀处理后基板表面形貌的原子力显微镜图

为了寻找最佳的微蚀条件,我们研究了不同的微蚀温度、微蚀时间对环氧树脂层压板表面形貌的影响。图 3表示了温度分别为 65°C 、 70°C 、 75°C 时

间 5 min 时用高锰酸钾溶液处理后环氧树脂层压板的表面 SEM 照片。

从图 3可以看出,当微蚀温度从 65°C 升高到 70°C



(a) 65°C

(b) 70°C

(c) 75°C

图 3 微蚀温度对环氧树脂层压板的表面形貌

$^\circ\text{C}$ 时,虽然处理后基板表面的微孔孔径无明显差别(平均直径 $2.2 \mu\text{m}$),但微孔的密度却有明显增加。粘结强度测定结果表明,当微蚀温度从 65°C 升高到 70°C 时,环氧树脂层压板与化学铜之间的粘结强度从 5.68 N/cm 增加到 5.88 N/cm 。当微蚀温度增高到 75°C 时,微孔孔径增大到 $2.4 \mu\text{m}$,但微孔的密度

却减小了。粘结强度测定结果表明,镀铜层与基板间的粘结强度也降为 5.49 N/cm 。我们还不清楚微蚀温度升高到 75°C 时基板表面的微孔密度减少的原因,在以后的研究工作中将探讨这个问题。

我们研究了不同的处理时间对环氧树脂层压板微蚀效果的影响。图 4是微蚀温度 70°C 时不同微蚀

时间的基板表面 SEM 图。由图 4 可知,随着微蚀时间的增加,基板表面的微孔数目和微孔的直径在不断增加。当微蚀时间为 3 min 时,微孔的直径为 $1.8 \mu\text{m}$,孔的密度为 3.3×10^4 个/ mm^2 ,而当微蚀时间为 5 min 时,微孔直径增加到 $2.2 \mu\text{m}$,孔的密度增加到 4×10^4 个/ mm^2 。然而,当微蚀时间为 10 min 时,我们发现由于微孔的直径不断增大(平均直径 2.8

μm),微孔的孔壁变薄,甚至成为连接孔,造成过度微蚀。粘结强度测定结果支持了我们的判断。当微蚀时间为 5 min 时,其粘结强度为 5.88 N/cm ,而当微蚀时间增加到 10 min 时,粘结强度反而下降到 1.96 N/cm 。因此,对于环氧树脂层压板,当处理温度为 70°C 时,最佳的微蚀时间为 5 min。

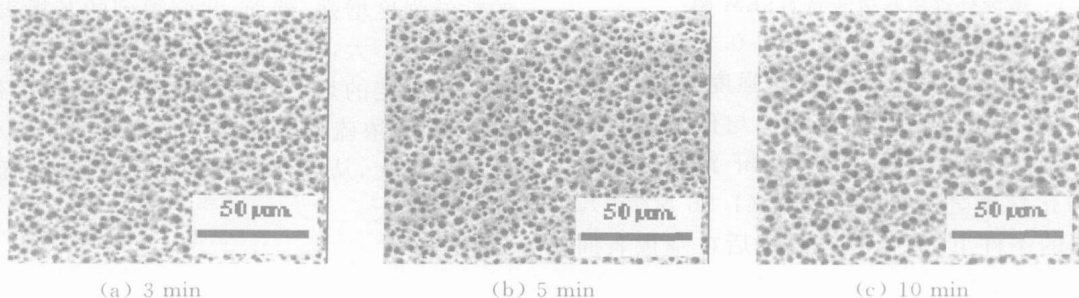


图 4 不同微蚀时间下基板的 SEM 图

2.2 高锰酸钾对 3240 型环氧树脂板的微蚀效果

为了验证高锰酸钾微蚀效果的适用性,选择了 3240 型环氧树脂板进行考察,研究了两种微蚀体系对该板的表面形貌以及化学镀铜层与基板间粘结强度的影响,并讨论了在不同微蚀温度、不同时间时,高锰酸钾的微蚀效果。

由于 3240 型环氧树脂板表面经过特殊的平滑处理,我们在 75°C 处理温度下,比较高锰酸钾溶液和铬酐-浓硫酸溶液对这种板微蚀效果的影响。图 5 显示了经过微蚀处理后 3240 型环氧树脂板的表面形貌。

由图 5 看出,与空白样品相比,经过微蚀处理

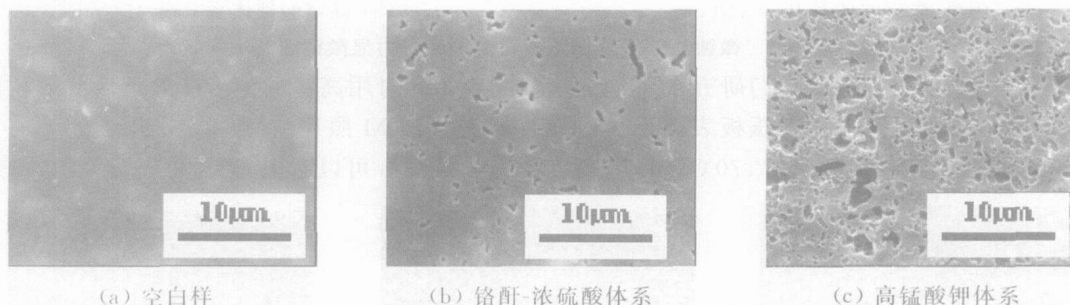


图 5 微蚀处理后 3240 型环氧树脂板的 SEM 图

后,基板表面出现了很多微孔。然而,对于 3240 型环氧树脂板,经过两种溶液处理后表面的微孔密度与均一性均远不如环氧树脂层压板的大和均一,这可能与环氧树脂板的结构和后处理条件有关。此外,还发现在相同的条件下,经高锰酸钾溶液处理后的基板表面的微孔直径和密度远远大于经铬酐-浓硫酸处理后的微孔的直径和密度。经过测定和统计计算表明,经过前者处理后微孔的密度为 1.7×10^4 个/ mm^2 是经后者处理后微孔密度 (5.6×10^3 个/ mm^2) 的 3 倍,且前者表面微孔的平均直径 ($0.8 \mu\text{m}$) 也是后者的 2 倍 ($0.4 \mu\text{m}$)。粘结强度测试结果

表明经过前者处理后化学镀铜层与基板的粘结强度为 2.35 N/cm ,而经过后者处理后,由于化学镀铜层与基板间的粘结强度太弱,而无法测定。

以上结果表明,在相同的微蚀条件下,不管是 3240 型环氧树脂板还是环氧树脂层压板,高锰酸钾溶液微蚀效果均优于传统的铬酐-浓硫酸微蚀溶液。

在微蚀溶液的温度分别为 70°C 、 75°C 、 80°C ,处理时间为 10 min 时,用高锰酸钾溶液对 3240 型环氧树脂板进行了处理。

图 6 表示了不同微蚀温度对 3240 型环氧树脂板表面形貌影响的 SEM 图。通过图 6 发现,当微蚀

温度从 70°C 升高到 75°C 时,虽然处理后孔径无明显变化(均为 $0.8\mu\text{m}$),但孔的密度却有明显增加。粘结强度测定结果表明,当微蚀温度从 70°C 升高到 75°C 时粘结强度也从 1.96 N/cm 增加到 2.35 N/cm 说明随着微蚀液温度的升高,微蚀速率加快,微孔的密度增大,镀铜层与基板间的粘结强度增大

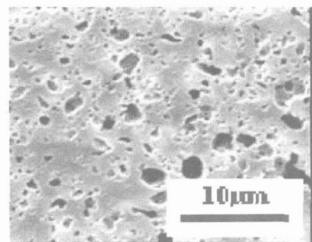
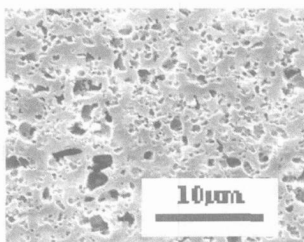
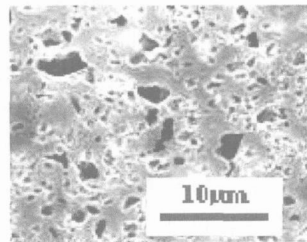
(a) 70°C (b) 75°C (c) 80°C

图6 不同微蚀温度下3240型环氧树脂板的表面形貌

另外,我们在 75°C 条件下,研究了微蚀时间和化学镀铜层与基板间粘结强度的关系。研究结果如图7所示

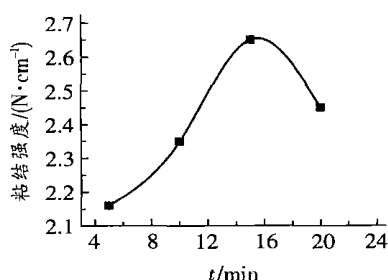


图7 微蚀时间对粘结强度的影响

从图7中看出,随着微蚀时间的增加,粘结强度增大。当微蚀时间为 15 min 时,粘结强度达到最大,为 2.65 N/cm^2 而当微蚀时间增加到 20 min 时,粘结强度反而减小。图7代表一个典型的微蚀时间与镀铜层与基板间粘结强度的变化关系,当微蚀时间在 $0\sim 15\text{ min}$ 之间时,基板表面形成微孔密度和直径随着微蚀时间的增加而增大,当微蚀时间为 15 min 时,粘结强度达到最大。而后,由于过度微蚀,使其粘结强度降低。

3 结 论

1)不论是哪种环氧树脂板,随着微蚀时间的增加,基板与化学镀铜层间的粘结强度增大;然而当处理时间过长时,粘结强度减小。对于环氧树脂层压板,微蚀处理的最佳条件是 70°C , 5 min ;而对于3240型环氧树脂板,理想的处理条件是 75°C , 15

而当微蚀温度升高到 80°C 时,微孔的孔径明显增大(约为 $1.5\mu\text{m}$),但微孔很不均匀。另一个显著特点是微孔的密度显著减小,粘结强度测定结果表明,化学铜层与基板间的粘结强度也降为 2.16 N/cm 说明基板表面形成微孔的密度的大小及孔径是影响基板与化学镀铜层间粘结强度的重要因素。

min

2)经过高锰酸钾溶液处理后,环氧树脂层压板和3240型环氧树脂板的粘结强度分别为 5.88 N/cm 和 2.35 N/cm ,高于同等条件下铬酐-浓硫酸处理后的粘结强度。同时,由于高锰酸钾溶液操作简单,溶液稳定,后处理简便,对环境污染小。因此,高锰酸钾作为新型的微蚀体系有望取代铬酐-浓硫酸体系。

3)虽然环氧树脂层压板和3240型环氧树脂板都为环氧树脂,但由于其结构不同,高锰酸钾溶液对其微蚀效果不尽一致。

参考文献:

- [1] Tomaiuolo F, Montangero P. Alkaline permanganate treatment in etch-back processes [J]. Trans IMF, 1986, 64: 80-84.
- [2] Schroer D, Nichols R J, Meyer H. Pretreatment of polymer surfaces—the crucial step prior to metal deposition [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40: 1487-1494.
- [3] Roizard X, Wery M, Kirmann J. Effects of the alkaline permanganate etching on the surface roughness of a fibre-reinforced epoxy composite [J]. Composite Structure, 2002, 56: 223-228.
- [4] Sam Siau, Alfons Vervaet, Luc Van Vaack, et al. Adhesion strength of the epoxy polymer/copper interface for use in microelectronics [J]. Journal of the electrochemical society, 2005, 152(6): 442-455.

(下转第25页)

3)降低颜基比。颜基比就是涂料中颜料与树脂的比例,降低它可以增加树脂的含量,提高涂料的流动性,降低胶体的沉降整速率,减少颜料絮凝和保护泵,降低材料消耗。

4)降低溶剂量。溶剂含量越高对环境污染越大,不利于工作。降低它有利保护环境,节约投资。

5)无铅无锡,更趋环保型。铅在电泳涂料的防腐蚀催化、钝化和加速交联等方面起着重要作用,但含铅的颜料对裸钢板的防腐蚀影响很大,且铅本身是毒性很强的元素,环保上对其限制甚严。锡的性能与铅比较接近,通常二者混用。新一代电泳涂料通过改进树脂去除铅等重金属,更有利于环保^[21]。

阴极电泳涂装的涂层均匀性和优良耐蚀性、生产性以及低污染性对涂装今后的发展起着积极的作用,它作为一种涂装工艺在金属表面处理的防护、装饰方面得到广泛应用。因此,阴极电泳涂装在涂料开发和应用领域的开拓方面有着很大的潜力。

参考文献:

- [1] Krylova I. Painting by electrodeposition on the eve of the 21st century [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 42(3~4): 119-131.
- [2] 上海市化学化工学会,上海涂料公司.电泳涂装[M].北京:机械工业出版社,1991,1-3.
- [3] 周义.电泳涂装新工艺[M].北京:地质出版社,1999,1-2.
- [4] 王锡春.电泳涂装技术问答(1)[J].材料保护,1995,28(4): 37-39.
- [5] 康志萍,徐本海.阴极电泳涂装的应用[J].环境技术,1991,17(5): 29-30.
- [6] 陈安宇,陆克久.汽车涂料的发展现状及动向[J].湖北汽车,2003,(1): 74-76.
- [7] 王伟平.电泳涂装应用和展望[J].电镀与环保,2002,22(3): 25-27.

- [8] 吴守智.日本关西涂料公司新型电泳涂料[J].沈阳化工,1990(4): 36-40.
- [9] Chi Bo, Yang Xiao-Zhan, Lin Hong, et al. Electrophoretic deposition of $ZnCo_2O_4$ spinel and its electrocatalytic properties for oxygen evolution reaction [J]. Electrochimica Acta, 2005, (50): 2059-2064.
- [10] Wang Zhi-jun, Wang Zhi-jian, Li Shou-chun, et al. Ultraviolet emission of ZnO film prepared by electrophoretic deposition [J]. Chinese Physics, 2004, 13(5): 750-753.
- [11] 许强龄.现代表面处理新技术[M].上海:上海科学技术文献出版社,1994,459-460.
- [12] 张兴义.国内外阴极电泳涂料概况和发展动向[J].电机电器技术,1998,(3): 13-18.
- [13] 刘仁,熊万斌,刘晓亚.UV固化阴极电泳涂料研究进展[J].化工进展,2005,24(3): 265-268.
- [14] 王伟平.紫外线固化电泳涂装技术及应用[J].电镀与环保,1998,18(4): 26-30.
- [15] Fieberg A, Reis O. UV curable electrodeposition systems[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 45(2~3): 239-247.
- [16] 董雪,戎宗明,英徐根.自分层涂料的理论与应用[J].涂料工业,2001,31(1): 1-6.
- [17] Funke W. Preparation and properties of paint films with special morphological structure [J]. Journal of the Oil and Colour Chemist Association, 1976, 59(11): 398-403.
- [18] Liu Xia-wen. Performance of FT25-7225 middle-thick film cathodic electrophoresis coating [J]. Materials Protection, 1994, 27(4): 23-26.
- [19] 孙兰新,宋文章,王善勤,等.涂装工艺与设备[M].北京:中国轻工业出版社,2001,148-149.
- [20] 宋华,王锡春.国内外阴极电泳涂料的进展[J].涂料工业,1994,(6): 33-37.
- [21] 陈慕祖.阴极电泳涂装技术的新发展[J].上海涂料,1998,(4): 197-200.

(上接第 13页)

- [5] Kirmann J, Roizard X, Pagetti J, et al. Effects of the alkaline permanganate etching of epoxy on the peel adhesion of electrolessly plated copper on a fibre-reinforced epoxy composite [J]. Adhesion Sci. Technol., 1998, 12(4): 383-397.
- [6] Mandich N V, Krulik G A. Substitution of nonhazardous for hazardous process chemicals in the printed circuit industry [J]. Metal Finishing, 1992, 90: 49-51.

- [7] 陈亚.现代实用电镀技术[M].北京:国防工业出版社,2003.315-316.
- [8] Wang Zenglin, Akihiko Furuya, Keiichirou yasuda, et al. Adhesion improvement of electroless copper to a polyimide film substrate by combining surface micro-roughening and imide ring cleavage [J]. J Adhesion Sci. Technol., 2002, 16(8): 1027-1040.
- [9] 姜郁英.电镀塑料亚微观粗化表面参数的分析及应用[J].电镀与精饰,1995,17(5): 12-16.